

CORR- 4-863-773

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2 611 198**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **87 02496**

(51) Int Cl<sup>4</sup> : C 04 B 35/52 // B 64 G 1/58; F 02 C 7/00.

(12)

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 25 février 1987.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 34 du 26 août 1988.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(71) Demandeur(s) : AEROSPATIALE, Société Nationale In-  
dustrielle. — FR.

(72) Inventeur(s) : Gérard Rousseau ; Nicole Pastureau.

(73) Titulaire(s) :

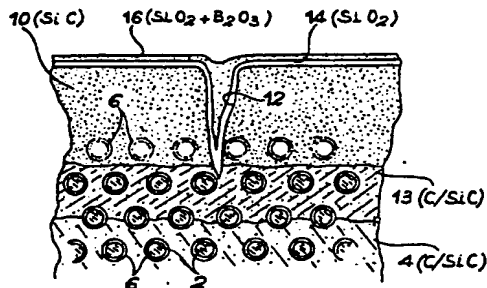
(74) Mandataire(s) : Brevatome.

(54) Matériau composite à matrice et fibres de renforcement carbonées et son procédé de fabrication.

(57) Matériau composite à matrice et fibres de renforcement  
carbonées et son procédé de fabrication.

Le matériau composite selon l'invention comporte des fibres  
2 carbonées de renforcement revêtues d'une couche de car-  
bure de silicium 6, ces fibres étant noyées dans une matrice  
carbonée 4 contenant 2 à 10 % en poids de carbure de  
silicium, le composite carbone-carbone obtenu est recouvert  
d'un revêtement en carbure de silicium 10, suivi d'un colma-  
tage des fissures avec de la silice 14 et d'un second colma-  
tage en verre borosilicate 16 ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ).

Ce matériau inoxydable est utilisable en particulier comme  
écran thermique d'aéronef.



FR 2 611 198 - A1

D

MATERIAU COMPOSITE A MATRICE ET FIBRES DE RENFORCEMENT  
CARBONEES ET SON PROCEDE DE FABRICATION

DESCRIPTION

5 La présente invention a pour objet un matériau composite du type carbone-carbone, inoxydable à haute température, et en particulier jusqu'à 1700°C dans l'air, ainsi que son procédé de fabrication.

10 Ce matériau composite est destiné à être utilisé plus spécialement comme protection thermique de haute performance pour des véhicules spatiaux (navette ou aéronef) devant résister aux échauffements provoqués par le frottement de l'air, lors de leur entrée à grande vitesse dans l'atmosphère.

15 Toutefois, l'invention s'applique aussi dans d'autres secteurs industriels nécessitant un matériau réfractaire gardant de bonnes propriétés mécaniques au-dessus de 1100°C en milieu corrosif. Ceci est en particulier le cas des moteurs de turbine à rendement amélioré travaillant à haute température, entre 1300 et 1400°C, et de certains récupérateurs de chaleur industriels.

20 Le problème majeur des matériaux composites du type carbone-carbone est leur oxydation dans l'air à haute température, entraînant la transformation du carbone en CO ou CO<sub>2</sub> et donc la dégradation, voire même la destruction, du matériau composite. Pour éviter cette oxydation, différents procédés ont  
25 déjà été envisagés concernant la protection des matériaux carbonés basée sur l'utilisation d'un revêtement de carbure de silicium formé à la surface externe des pièces en matériau composite.

30 Ce revêtement externe en SiC peut être obtenu par siliciuration du carbone de la partie externe du matériau composite. Cette siliciuration superficielle du matériau composite est réalisée soit par "pack-cémentation" comme décrit dans le document US-A-3 095 316, soit par décomposition chimique en phase vapeur (DCPV) comme décrit dans le document

US-A-3 406 044.

5 Ce revêtement externe peut aussi être réalisé directement par dépôt chimique en phase vapeur de carbure de silicium par craquage de vapeur de chloro-silane seul ou associé à de l'hydrogène et/ou à des hydrocarbures, comme décrit dans l'article de S. AUDISTO dans l'Actualité Chimique de septembre 1978, p. 25-33.

10 D'autres techniques associent la siliciuration du carbone superficiel du matériau composite à un dépôt chimique en phase vapeur de SiC (voir brevet US-A-3 406 044).

Les techniques ci-dessus de formation d'une couche de SiC sur un matériau composite du type carbone-carbone conduisent à l'obtention d'une couche fissurée du fait de l'écart des coefficients de dilatation entre le carbone du matériau composite et le carbure de silicium du revêtement externe.

15 Pour remédier à cet inconvénient, il a été prévu d'associer au dépôt du revêtement en SiC le dépôt d'un revêtement en bioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) destiné à colmater les fissures du revêtement de protection en SiC (voir documents "Weight Uncertainty analysis for space shuttle reinforced carbon-carbon" - SAWEPAPER 1265 - 37th Annual Conference 8.10 May 78. SAWE).

25 Afin d'améliorer le colmatage des fissures de la couche de SiC, et donc d'augmenter la protection du matériau du type carbone-carbone, on a aussi envisagé l'utilisation d'un revêtement à base de poudre de SiC et d'un verre à base de silicate de sodium additionné éventuellement de borate de sodium ou à base de phosphate d'aluminium ou d'alumine, comme décrit dans le document US-A-4 500 602. Ces verres ont pour but d'abaisser la température, de 1200 à 1300°C à 800°C, à partir de laquelle le colmatage des fissures de la couche de SiC devient efficace.

30 Le même type de résultat est obtenu en rajoutant du bore lors de la formation de la couche de SiC par pack-cémentation (voir brevet US-A-4 416 164). Le verre qui se forme

alors naturellement sur le revêtement externe en SiC chauffé dans l'air, lors de la rentrée des véhicules spatiaux dans l'atmosphère en particulier, est un borosilicate à plus bas point de fusion que le dioxyde de silicium.

5           Tous les procédés décrits précédemment sont, à des degrés divers efficaces, mais ont tous l'inconvénient d'être des protections de surfaces fragiles, voire inopérantes si elles viennent à être interrompues sous l'effet d'un choc, d'une vibration ou d'un frottement intervenant, dans le cas particulier  
10           du domaine spatial avant ou au cours d'un vol d'un véhicule.

          La présente invention a justement pour objet un matériau composite à matrice et à fibres de renforcement carbonées ainsi que son procédé de fabrication permettant de remédier à ces inconvénients. En particulier, ce matériau  
15           composite est rendu inoxydable en présence d'air pour des températures allant jusqu'à 1700°C.

          De façon plus précise, l'invention a pour objet un matériau composite comportant des fibres carbonées de renforcement noyées dans une matrice carbonée, caractérisé en ce  
20           que la surface de chaque fibre est revêtue d'une première couche en carbure de silicium et en ce que la matrice renferme en outre du carbure de silicium.

          Par fibres et matrice carbonées, il faut comprendre des fibres et une matrice réalisées indépendamment en carbone vitreux  
25           ou en graphite.

          L'utilisation de carbure de silicium à la surface des fibres et dans la matrice carbonée permet d'assurer une protection efficace contre les substances oxydantes, l'oxygène de l'air en particulier, des pièces en matériau composite du type  
30           carbone-carbone.

          Cette protection efficace est notamment due à l'oxydation préférentielle à haute température (supérieure à 600°C) du carbure de silicium (SiC) de la matrice par rapport au carbone ou graphite de cette dernière dans le cas d'une  
35           pénétration accidentelle d'oxygène dans la matrice. Cette

xydation du SiC donne de la silice (oxyde de silicium, dioxyde de silicium) se traduisant par un accroissement de volume de l'ordre de 2,18 fois, qui augmente de ce fait le volume de la matrice en proportion du taux de SiC présent dans celle-ci.

5           Cet accroissement de volume associé à la fusion de la silice (au-dessus de 1200°C) ferme les fissures et les pores de la matrice carbonée ralentissant ainsi très fortement la pénétration de l'oxygène dans le matériau composite et donc son oxydation.

10           En outre, le matériau composite selon l'invention, du fait de la présence du carbure de silicium entourant les fibres, présente une protection de surface, obtenue par siliciuration, ayant une résilience bien supérieure à celle des matériaux carbone-carbone classiques.

15           En outre, le matériau composite selon l'invention, du fait de la présence du carbure de silicium dans la matrice carbonée présente une résistance mécanique, et en particulier, une résilience bien supérieure à celle obtenue avec des matériaux composites du type carbone-carbone classique.

20           De plus, la couche de SiC recouvrant chaque fibre, protège ces fibres de l'oxydation sans en altérer leurs propriétés mécaniques.

25           De façon avantageuse, la matrice renferme du carbure de silicium sous forme très divisée et de préférence à une concentration de 2 à 10% en poids de la matrice.

30           Afin d'augmenter l'efficacité de la protection des fibres et de la matrice en carbone vitreux ou en graphite, le matériau composite selon l'invention comporte avantageusement un premier revêtement externe en carbure de silicium recouvrant toutes les surfaces externes du matériau. Ce premier revêtement assure l'étanchéité du matériau composite à la pénétration de gaz oxydant, et d'oxygène en particulier.

35           Le revêtement protecteur externe en carbure de silicium, du fait de la présence de SiC sur les fibres n'est pas susceptible de se décoller à l'inverse d'un revêtement de carbure

de silicium sur composite carbone-carbone classique.

Pour éventuellement colmater les fissures du revêtement externe en carbone de silicium, le matériau composite selon l'invention est complété d'une imprégnation de silice, puis d'une  
5 autre imprégnation par un verre borosilicate ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ). Cette dernière imprégnation constituant en fait le revêtement extérieur du matériau composite obtenu est l'ultime originalité de l'invention.

Ces colmatages avec  $\text{SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  permettent de  
10 diminuer fortement la vitesse d'oxydation du matériau composite dans le domaine de température allant de 600°C à 1400°C.

De façon avantageuse, la surface de chaque fibre carbonée est pourvue d'une seconde couche en carbone, notamment pyrolytique.

Cette couche de carbone recouvrant les fibres constitue  
15 une interface destinée à préserver, voire à améliorer les propriétés mécaniques du matériau composite. En effet, le glissement des feuillets graphitiques de ce carbone pyrolytique assure des liaisons fibres-matrice faibles conférant ainsi au  
20 matériau composite une bonne résilience.

Cette couche de carbone pyrolytique peut être déposée avant le dépôt de la couche de SiC recouvrant les fibres ou après le dépôt de cette couche de SiC.

Le matériau composite selon l'invention peut être formé  
25 de fibres de carbone ou de graphite, obtenues à partir de n'importe quel précurseur et en particulier à partir de polyacrylonitrile, connu sous l'abréviation P.A.N., de brai ou de rayonne.

Par ailleurs, selon les propriétés finales recherchées  
30 pour le matériau composite, ces fibres peuvent être courtes ou longues, de haute résistance ou non et avoir subi des traitements éventuels de graphitisation.

L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'un matériau composite du type carbone-carbone tel  
35 que décrit précédemment.

Selon une première caractéristique, ce procédé comprend les étapes suivantes :

- formation d'un substrat, ou structure, poreux constitué de fibres carbonées,
- 5 - recouvrement de la surface de chaque fibre du substrat par une première couche en carbure de silicium, et
- densification du substrat poreux par un matériau carboné renfermant du carbure de silicium.

10 Le substrat poreux peut être obtenu par tissage ou bobinage de fibres de carbone suivant une, deux ou trois dimensions et selon "n" directions.

Selon l'invention, il est possible de former la première couche en carbure de silicium des fibres par décomposition chimique en phase vapeur (DCPV) d'au moins un organosilane substitué ou non par au moins un halogène. Cette décomposition chimique est réalisée en particulier avec une pression réduite, dans un four isotherme.

15 Suivant la nature de l'organosilane, il est possible d'associer à ce dernier de l'hydrogène et/ou au moins un hydrocarbure gazeux.

20 Quel que soit le mélange utilisé, les conditions de pression, de température et de débit gazeux sont fixées de façon à ce que la cinétique du dépôt de SiC, catalysé par la surface de la fibre, soit faible devant la vitesse de diffusion des espèces chimiques utilisées. Cette diffusion permet de former une couche de SiC d'épaisseur uniforme allant de 0,1 à 0,2 micromètre aussi bien à coeur que vers l'extérieur du substrat.

25 La densification selon l'invention du substrat poreux, correspondant à la formation de la matrice du matériau composite, est obtenue par différentes modifications des procédés connus de densification par du carbone ou du graphite tels que la pyrolyse de résine thermdurcissable à haut taux de carbone, la pyrolyse sous pression de brais de houille ou de pétrole ou le craquage d'hydrocarbure gazeux.

30 Dans le cas de la densification du substrat poreux par

35

pyrolyse d'une résine thermodurcissable, l'apport en carbure de silicium dans la matrice carbonée est obtenue en greffant sur les molécules du polymère des groupes fonctionnels comportant des liaisons Si-O, ces dernières fournissant, lors des traitements thermiques de pyrolyse, le carbure de silicium.

De façon avantageuse, on utilise un polymère carboné comportant 6 à 25% en poids de groupes fonctionnels présentant des liaisons Si-O.

Ces liaisons Si-O sont des fonctions de type silicone.

Comme polymère pyrolysable permettant la fabrication d'une matrice carbonée ainsi que sa protection vis-à-vis de l'oxygène, on peut citer les résines phénoliques, du type résole, sur lesquelles des fonctions silicones ont été greffées.

La densification par une résine thermodurcissable modifiée comporte plusieurs cycles comprenant chacun l'imprégnation par la résine, suivis d'un traitement thermique pour stabiliser la résine, d'une pyrolyse pour transformer la résine en coke dur et d'un traitement thermique à haute température pour transformer les groupements Si-O en carbure de silicium.

Il est aussi possible de former la matrice carbonée selon l'invention par décomposition chimique à haute température d'un mélange formé d'au moins un hydrocarbure et d'au moins un organosilane substitué ou non par au moins un halogène.

Comme hydrocarbure, on peut utiliser des hydrocarbures saturés comportant de 1 à 4 atomes de carbone. Par exemple, on peut citer le méthane, l'éthane, le propane, le butane.

Les organosilanes (ou alkylsilanes) utilisables dans l'invention sont le tétraméthylsilane et les chlorosilanes du type  $C_xH_ySiCl_z$  avec x, y et z des nombres entiers positifs satisfaisant aux conditions  $y+z=4$ ,  $y=3x$  et  $0 < z < 4$ . Par exemple, on peut citer le trichlorométhylsilane et le dichlorodiméthylsilane.

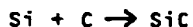
Le pourcentage d'organosilane varie de 1 à 8% en poids du mélange hydrocarbure-organosilane. Ce pourcentage en organosilane dépend de la réactivité respective des gaz ou



vapeurs aux températures et pressions utilisées qui sont imposées par la nature de ou des hydrocarbures choisis pour l'obtention d'un dépôt de carbone anisotrope ainsi que du taux de carbure de silicium souhaité dans la matrice carbonée.

5 La densification du substrat ou structure poreux, selon la méthode utilisée, le taux de fibres et la nature des fibres permettent d'obtenir une densité finale du matériau composite allant de 1,4 à 1,8. En outre, la porosité ouverte de la matrice correspondant aux nombre de pores en communication est inférieure à 14%.

10 Selon une seconde caractéristique du procédé de l'invention, on forme un revêtement externe en carbure de silicium par siliciuration de la surface externe de la structure densifiée. La siliciuration de la surface du matériau carbone-carbone est réalisée en particulier par "pack-cémentation",  
15 c'est-à-dire que le matériau à siliciurer est immergé dans un mélange de poudre qui dégage par chauffage des vapeurs d'espèces siliciurantes qui sont le silicium et le monoxyde de silicium. Les réactions chimiques correspondantes sont les suivantes :



Le mélange de poudres utilisé fournissant les vapeurs de silicium et de monoxyde de silicium est constitué d'une poudre de silicium et d'au moins un oxyde quelconque apte à réagir avec le silicium pour fournir le monoxyde de silicium. L'oxyde utilisé  
25 peut être la silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Avantageusement, on ajoute à ce mélange de silicium et d'oxyde, de la poudre de carbure de silicium permettant de diluer les éléments réactifs et empêcher ainsi, lors de leur fusion, qu'ils s'agglomèrent et coulent sur la structure densifiée.

30 La température à atteindre pour former les vapeurs de silicium et de  $\text{SiO}$  doit être située au-dessus de  $1650^\circ\text{C}$ , mais être inférieure à  $1800^\circ\text{C}$  qui est la température de frittage du  $\text{SiC}$ . Un traitement thermique à une température supérieure à  $1800^\circ\text{C}$  se traduirait par un durcissement du mélange de poudres  
35 empêchant le démoulage des matériaux revêtus de la couche de  $\text{SiC}$ .

La siliciuration du carbone ou graphite de la matrice est effectuée en présence d'un gaz neutre tel que l'hélium, l'argon, le néon, etc.

5 La durée de l'immersion de la structure densifiée dans le mélange de poudre, à la température choisie, permet de fixer l'épaisseur de la couche de la matrice carbonée qui est transformée en SiC, cette couche présentant une épaisseur de 200 à 600 micromètres.

10 Pendant la siliciuration de la structure densifiée, les fibres de graphite ou en carbone, protégées par leur couche de carbure de silicium ne sont pas transformées totalement en carbure.

15 La siliciuration de la structure densifiée permet certes la formation d'un revêtement superficiel de 200 à 600 micromètres d'épaisseur en SiC, mais aussi la formation d'une couche sous-jacente en composite carbone/carbure de silicium dont la concentration en carbure de silicium est supérieure à celle de la matrice.

20 Cette continuité en carbure de silicium permet une bonne adhésion du revêtement externe en SiC sur la matrice carbonée.

25 Selon l'invention, il est aussi possible de former le premier revêtement externe en SiC du composite carbone-carbone par décomposition chimique en phase vapeur (DCPV) d'un ou plusieurs organosilanes substitués ou non par au moins un halogène.

Suivant la nature du ou des organosilanes utilisés, on peut associer à ceux-ci au moins un hydrocarbure gazeux et/ou de l'hydrogène.

30 La décomposition est réalisée à température et pression constantes ; leurs valeurs ainsi que celles des débits gazeux dépendent de la nature des gaz utilisés et de la nature du dépôt recherché.

35 Afin d'obtenir un revêtement externe de SiC de bonne qualité, le dépôt de celui-ci par décomposition thermique

d'organosilane peut être obtenu en deux phases successives.

Dans la première phase, des conditions d'infiltration sont réalisées de façon à obtenir une imprégnation et un colmatage des pores de la structure densifiée avec des pressions, températures et débits faibles favorisant la diffusion des gaz par rapport à la vitesse de réaction de décomposition de ceux-ci.

L'imprégnation et le colmatage des pores de la structure densifiée permet de stopper la pénétration du gaz oxydant (oxygène de l'air par exemple) par les fissures du revêtement externe de SiC déposé dans la deuxième phase et de plus d'accroître la qualité de son accrochage sur la matrice carbonée.

Dans la deuxième phase, les conditions de dépôt du revêtement externe de SiC sont réalisées en accroissant la cinétique de la réaction de décomposition en augmentant les pressions, les températures et les débits gazeux.

Les hydrocarbures utilisés pour réaliser le premier revêtement de SiC de la structure densifiée, comme pour la gaine de protection en SiC des fibres, sont en particulier le méthane, l'éthane, le propane et le butane et les organosilanes sont notamment le tétraméthylsilane et les chlorosilanes de forme  $C_xH_ySiCl_z$ .

Comme mélange gazeux utilisables, on peut citer :

- le trichlorométhylsilane en présence d'hydrogène dans un rapport  $[H_2] / [CH_3SiCl_3] = 4 \text{ à } 12$ ,
- le trichlorométhylsilane en présence de butane et d'hydrogène dans les rapports :  
 $[H_2] / [CH_3SiCl_3] = 1 \text{ à } 8$  et  $[C_4H_{10}] / [CH_3SiCl_3] = 1 \text{ à } 5$ ,
- le tétraméthylsilane seul,
- le tétraméthylsilane additionné d'éthane en excès avec un rapport  $[C_2H_6] / [(CH_3)_4Si] = 5 \text{ à } 50$ , et
- le dichlorodiméthylsilane en présence de méthane et d'hydrogène dans les rapports :  
 $[H_2] / [(CH_3)_2SiCl_2] = 2 \text{ à } 5$  et  $[CH_4] / [(CH_3)_2SiCl_2] = 2 \text{ à } 5$ .

En vue de colmater les fissures éventuelles du

revêtement externe en SiC de la structure densifiée, on peut utiliser un revêtement de silice ( $\text{SiO}_2$ ) déposé à la surface et dans lesdites fissures du revêtement de SiC par imprégnation sous vide dans une solution alcoolique de silicate d'alkyle et notamment de polysilicate d'éthyle ou d'orthosilicate d'éthyle. Le nombre d'imprégnation se situe entre 2 et 8.

Entre chaque imprégnation, un séchage vers 100-110°C est effectué et après la dernière imprégnation, le matériau subit une cuisson.

En vue d'améliorer la protection du matériau composite selon l'invention, on réalise un colmatage supplémentaire sur le revêtement en silice avec un verre borosilicate ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ) dont la proportion en oxyde de bore varie de 1 à 10% en poids.

Ce revêtement en verre est déposé par imprégnation sous vide à partir d'une solution gélifiante obtenue en particulier par hydrolyse puis polycondensation d'un alcoolate de bore et d'un alcoolate de silicium dans les proportions appropriées pour obtenir un verre de composition voulue en  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Le nombre d'imprégnations dans cette solution gélifiante se situe entre 1 et 3. Entre chacune de ces imprégnations, un séchage est effectué et la dernière imprégnation est suivie d'une cuisson.

Selon une autre caractéristique du procédé selon l'invention, les fibres de la structure poreuse peuvent être revêtues d'une couche de carbone anisotrope obtenue par DCPV d'un ou plusieurs hydrocarbures. Ce dépôt de carbone anisotrope est réalisé dans des conditions favorisant la diffusion des hydrocarbures dans la structure carbonée par rapport à leur vitesse de décomposition sur la surface des fibres ; ces conditions sont des températures, des pressions et des débits gazeux faibles. Ceci permet d'obtenir sur chaque fibre un dépôt uniforme d'environ 0,1 micromètre de carbone pyrolytique dont les feuillets graphitiques sont orientés parallèlement à la surface de la fibre correspondante.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention

ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnés à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures annexées, dans lesquelles :

5       - les figures 1a et 1b représentent schématiquement, en coupe longitudinale, un matériau composite selon l'invention dont le revêtement SiC est obtenu respectivement par siliciuration et DCPV,

10       - les figures 2a et 2b représentent schématiquement, en coupe longitudinale, une fibre carbonée d'un matériau composite protégée selon l'invention, et

      - la figure 3 est un diagramme illustrant les différentes étapes du procédé de fabrication d'un matériau composite selon l'invention.

15       Sur les figures 1a et 1b, on a représenté un matériau composite carbone/carbone comportant des fibres de renforcement 2 en carbone, noyées dans une matrice 4 en carbone pyrolytique contenant, selon l'invention, 2 à 10% en poids de carbure de silicium diminuant fortement l'oxydabilité de la matrice carbonée en présence d'oxygène jusqu'à 1700°C.

20       Les fibres 2 sont par exemple des fibres bobinées suivant une même direction et présentant une épaisseur de 10 micromètres environ.

25       Selon l'invention, chaque fibre 2 est revêtue d'une couche 6 de carbure de silicium ayant une épaisseur de 0,1 à 0,2 micromètre environ, protégeant la fibre d'une oxydation éventuelle en ralentissant la diffusion de l'oxygène. Cette couche de carbure de silicium est éventuellement associée à une couche 8 de carbone pyrolytique de 0,100 micromètre d'épaisseur environ.

30       Cette couche de carbone pyrolytique 8 peut être intercalée entre la fibre 2 et la couche de carbure de silicium 6, comme représenté sur la figure 2a ou bien recouvrir la couche de SiC, comme représenté sur la figure 2b.

35       Selon l'invention, le matériau carbone-carbone, résultant de la combinaison du substrat de fibres 2, 6 et de la

matrice 4, comme représenté sur les figures 1a et 1b, après densification, est recouvert d'un revêtement 10 en carbure de silicium de 40 à 600 micromètres d'épaisseur. Les fissures 12 de ce revêtement 10 en carbure de silicium sont colmatées avec de la silice 14 à raison de 2 à 5 micromètres d'épaisseur. Ce colmatage 14 de silice est complété par un verre borosilicaté 16 ( $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ ) de 1 à 4 micromètres d'épaisseur contenant 1 à 10% en poids d'oxyde de bore.

Des tests dans l'air à 1500°C ont été effectués :

- 10 a) - sur un matériau composite de l'art antérieur, formé uniquement de fibres de carbone noyées dans une matrice de carbone,
- 15 b) - sur un matériau composite de l'invention comportant des fibres de carbone revêtues uniquement de la couche de carbure de silicium et une matrice carbonée contenant 3% en poids de carbure de silicium, et siliciuré,
- 20 c) - sur un autre matériau composite de l'invention comportant des fibres de carbone revêtues à la fois de la couche de carbone pyrolytique et de la couche d'un carbure de silicium, une matrice carbonée contenant 3% de carbure de silicium, ce matériau étant en outre recouvert successivement de carbure de silicium, puis colmaté avec de la silice et un verre de  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ .

25 Les vitesses d'oxydation de ces trois matériaux composites sont respectivement de 2,2 kg/m<sup>2</sup>/h, de 0,05 kg/m<sup>2</sup>/h et de 0,002 kg/m<sup>2</sup>/h.

Il ressort de ces tests que le carbone du matériau composite selon l'invention est difficilement oxydable.

30 On va maintenant donner des exemples de fabrication d'un matériau composite selon l'invention.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple de fabrication va être décrit en référence à la figure 3.

35 La première étape du procédé, comme représenté par le bloc 20, consiste à former une structure poreuse en carbone, en

tissant des mèches de fibres de carbone selon trois directions orthogonales, de façon connue. Ces mèches de fibres sont formées d'environ 3000 filaments de type TORAY haut module M40.

5 La seconde étape du procédé, schématisée par le bloc 22a, consiste à déposer une couche de 0,1 micromètre d'épaisseur de carbone pyrolytique sur chaque fibre. Ce carbone est formé dans un four chauffé à 1100°C dans lequel circule du méthane sous une pression de 15 mbars, pendant 2 heures.

10 L'étape suivante du procédé, représenté par le bloc 24a, consiste à faire circuler dans le même four un mélange de trichlorométhylsilane et d'hydrogène dans un rapport de  $[H_2] / [CH_3SiCl_3] = 8$  à une pression de 10 mbars, pendant 10 heures, afin de former un dépôt de SiC de 0,1 à 0,2 micromètre.

15 Les étapes suivantes se rapportent à la densification de la structure poreuse, en vue de former la matrice composite C/SiC, comme indiqué par le bloc 26 de la figure 3.

20 A cet effet, la structure poreuse est imprégnée sous vide par une résine phénolique sur laquelle 10% de fonction silicone ont été greffés. La structure imprégnée est alors polymérisée sous une pression de 5 bars jusqu'à une température de 180°C puis écrouté afin d'enlever l'excès de résine. On effectue alors une post-cuisson à 250°C, pendant 4 heures, afin de stabiliser la résine polymérisée et réticulée.

25 On réalise ensuite une pyrolyse de la résine stabilisée à une température de 900°C permettant de transformer la chaîne carbonée de ce polymère en coke dur (ou carbone vitreux).

Un post-traitement thermique entre 1200 et 1800°C permet de transformer les liaisons Si-O du polymère en SiC.

30 Ce traitement d'imprégnation, de polymérisation, de post-cuisson, de pyrolyse et de post-traitement thermique est effectué cinq fois de suite.

La densité finale du matériau est de l'ordre de 1,5. Par ailleurs, la porosité ouverte de cette structure est inférieure à 7%.

35 Le matériau ainsi obtenu est alors usiné puis siliciuré

dans un mélange de poudres constitué de 8 à 12% en poids d'alumine, de 25 à 35% en poids de silicium et de 55 à 65% en poids de carbure de silicium ; ces poudres présentent une granulométrie de 30 à 70 micromètres (soit 200 à 325 mesh) et une densité apparente, après tassage, de 1.

Cette siliciuration est réalisée dans un creuset en graphite, disposé dans le même four, que précédemment en atmosphère d'argon et 1700°C, pendant 2 heures.

On forme ainsi, comme représenté sur la figure 1b, un revêtement superficiel de SiC 10 et une couche sous-jacente 13 de composite C/SiC, l'épaisseur totale de la couche protectrice (SiC + C/SiC) variant de 300 à 600 micromètres.

Le revêtement superficiel 10 s'étend au-delà de la première rangée de fibres, représentées en traits mixtes, de la matrice 4 et la teneur en SiC de la couche 13 est supérieure à celle de la matrice.

Cette étape est illustrée par le bloc 28a de la figure 3.

La structure densifiée et siliciurée, ci-dessus, est alors imprégnée sous vide avec une solution alcoolique de silicate d'éthyle contenant :

- polysilicate d'éthyl 1 mole,
- éthanol 13,3 moles,
- H<sub>2</sub>O 5,1 moles,
- HCl 1,6 moles/litre d'eau

Après cette imprégnation, un séchage d'une heure entre 100 et 110°C est effectué.

Ces deux opérations d'imprégnation puis de séchage sont renouvelées 4 fois. Finalement, une cuisson du revêtement à 300°C est effectuée pendant environ 6 heures.

Le colmatage des fissures obtenu est un revêtement de silice (SiO<sub>2</sub>) de 2 à 5 micromètres d'épaisseur selon les fissures. Cette étape est illustrée par le bloc 30 de la figure 3.

Pour parfaire le colmatage des fissures du revêtement



ext rne 10 de carbure de silicium, on forme alors sur le revêtement de  $\text{SiO}_2$  un verre de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  ; l'étape correspondante est représentée par le bloc 32 de la figure 3.

5 A cet effet, on imprègne la structure obtenue sous vide dans une solution d'alcolgel précurseur du verre borosilicate. Cet alcolgel est obtenu par hydrolyse puis polycondensation d'un alcoolate de silicium et d'un alcoolate de bore dans des proportions de 91% d'alcoolate de silicium et 9% d'alcoolate de bore.

10 Après imprégnation de la structure par l'alcolgel, un séchage d'une heure entre 100 et 110°C est effectué. Les étapes d'imprégnation et de séchage sont renouvelées deux fois. Finalement une cuisson de 6 heures à environ 300°C est effectuée.

#### EXEMPLE 2

15 Dans les mêmes conditions opératoires que décrites ci-dessus, il est possible d'assurer la protection de la structure fibreuse en déposant tout d'abord la couche de carbure de silicium puis la couche de carbone pyrolytique. Ces étapes sont schématisées respectivement sur la figure 3 par les blocs 22b et 20 24b.

#### EXEMPLE 3

25 Cet exemple se différencie de l'exemple 1 par le fait que le revêtement externe en carbure de silicium de la matrice est réalisé, non plus par siliciuration superficielle de la matrice mais par le dépôt chimique en phase vapeur d'une couche de carbure de silicium. Cette étape est illustrée par le bloc 26b de la figure 3.

30 A cet effet, la structure poreuse densifiée est placée dans un four isotherme chauffé à 900°C dans lequel circule un mélange de trichlorométhylsilane et d'hydrogène dans le rapport  $[\text{H}_2]/[\text{CH}_3\text{SiCl}_3] = 8$ , sous une pression de 10 mbars et un débit gazeux de l'ordre de 8 NL/h (normaux litres par heure), selon le volume du four utilisé.

35 Cette opération est effectuée pendant 4 heures. Elle permet, comme représenté sur la figure 1b, la diffusion de

carbur. de silicium à l'intérieur de la structure densifiée colmatant ainsi les pores 11 de la matrice.

On soumet alors l'une des faces de la structure densifiée au même mélange gazeux, à une pression de 100 mbars, une température de 1100°C et un débit gazeux multiplié par 10, pendant 8 heures. Ceci permet d'obtenir un revêtement externe 10 en carbure de silicium de 100 micromètres.

La structure est alors retournée et un nouveau cycle est réalisé dans les mêmes conditions.

Le colmatage avec la silice et le verre borosilicaté est réalisé ensuite comme dans l'exemple 1.

#### EXEMPLE 4

Cet exemple se différencie du premier exemple par la façon de réaliser la densification de la structure poreuse (bloc 26).

Dans cet exemple, la densification est réalisée par décomposition chimique en phase vapeur d'un mélange gazeux contenant du méthane et du tétraméthylsilane dans un rapport  $[CH_4] / [Si(CH_3)_4] = 500$ . Cette décomposition chimique est réalisée dans un four isotherme, maintenu à 1100°C, pendant 700 heures environ, le mélange gazeux étant mis en circulation sous une pression de 10 mbars.

La protection de la matrice carbonée par le revêtement de carbure de silicium externe est alors réalisée comme dans l'exemple 1 ou 3. Ensuite, les colmatages des fissures par la silice et le verre borosilicaté sont effectués comme dans l'exemple 1.

Les exemples ci-dessus sont relatifs à la protection thermique d'aéronefs rentrant à grande vitesse dans l'atmosphère. Mais bien entendu, le matériau composite selon l'invention peut être utilisé dans tout secteur industriel où l'on recherche un matériau réfractaire et/ou inoxydable, gardant de bonnes propriétés mécaniques au-dessus de 1100°C en milieu corrosif et notamment oxydable ; ceci est le cas de certains moteurs de turbine ou de certains récupérateurs industriels de chaleur.

5 Suivant l'application envisagée, la durée des dépôts et des traitements thermiques, leur épaisseur ainsi que leur nombre pourront être modifiés. En particulier, les dépôts de carbone pyrolytique sur la structure fibreuse, le colmatage des fissures du revêtement par la silice ou le verre borosilicaté et éventuellement le revêtement externe de la matrice en carbure de silicium pourront être supprimés.

## REVENDEICATIONS

1. Matériau composite comportant des fibres carbonées de renforcement (2) noyées dans une matrice carbonée (4), caractérisé en ce que la surface de chaque fibre (2) est revêtue  
 5 d'une première couche (6) en carbure de silicium et en ce que la matrice (4) renferme en outre du carbure de silicium.

2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice (4) renferme 2 à 10% en poids de carbure de silicium.

10 3. Matériau composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend un revêtement (10) en carbure de silicium sur la surface externe du matériau composite.

4. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend un premier colmatage en silice (14) des fissures du revêtement (10) en  
 15 carbure de silicium.

5. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend un second colmatage (16) des fissures du revêtement (10) en carbure de silicium  
 20 formé d'un verre de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (16).

6. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la surface externe du matériau est recouverte d'un revêtement (10) en carbure de silicium, d'un  
 premier colmatage (14) en oxyde de silicium, puis d'un second  
 25 colmatage (16) en verre de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , le second colmatage (16) constituant le revêtement le plus externe.

7. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que chaque fibre (2) est  
 30 pourvue d'une seconde couche en carbone (8), en contact avec la première couche (6).

8. Procédé de fabrication d'un matériau composite comportant des fibres de renforcement (2) carbonées noyées dans une matrice (4), caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- formation d'un substrat poreux constitué de fibres carbonées (2),
- recouvrement de la surface de chaque fibre (2) du substrat par une première couche (6) en carbure de silicium, et
- 5 - densification du substrat poreux par un matériau carboné renfermant du carbure de silicium.

9. Procédé de fabrication selon la revendication 8, caractérisé en ce que la densification consiste à pyrolyser un polymère carboné comportant des groupes fonctionnels présentant des liaisons Si-O.

10 10. Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère est une résine phénolique sur laquelle ont été greffés des groupes fonctionnels comportant des liaisons Si-O.

15 11. Procédé de fabrication selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que lesdits groupes fonctionnels représentent 6 à 15% en poids du polymère.

20 12. Procédé de fabrication selon la revendication 8, caractérisé en ce que la densification consiste à décomposer thermiquement un mélange d'hydrocarbure et d'organosilane substitué ou non par au moins un halogène.

13. Procédé de fabrication selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'organosilane constitue 1 à 8% en poids du mélange.

25 14. procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que l'on forme sur la surface externe de la structure densifiée un revêtement (10) en carbure de silicium.

30 15. Procédé de fabrication selon la revendication 14, caractérisé en ce que la première couche (6) et/ou le revêtement (10) sont obtenus par DCPV d'au moins un organosilane substitué ou non par au moins un halogène.

35 16. Procédé de fabrication selon la revendication 14, caractérisé en ce que la première couche (6) et/ou le revêtement (10) sont obtenus par DCPV d'un mélange contenant au moins un

organosilane substitué ou non par au moins un halogène et au moins un composé choisi parmi l'hydrogène et un hydrocarbure.

5 17. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce que les pores (11) du substrat densifié sont au préalable colmatés avec du carbure de silicium déposé par DCPV dans des conditions d'infiltration.

18. Procédé de fabrication selon la revendication 14, caractérisé en ce que le revêtement (10) est obtenu par siliciuration de la surface externe de la structure densifiée.

10 19. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé en ce que l'on réalise un premier colmatage des fissures (12) du revêtement (10) avec de la silice (14).

15 20. Procédé de fabrication selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'on réalise le colmatage en silice (14) par imprégnation par une solution alcoolique d'un polysilicate (16).

20 21. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que l'on réalise un second colmatage des fissures (12) du revêtement (10) par un verre borosilicate (16).

25 22. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé en ce que l'on réalise un colmatage des fissures (12) de revêtement (10) avec un verre borosilicate (16).

23. Procédé de fabrication selon la revendication 21 ou 22, caractérisé en ce que l'on réalise le colmatage en verre borosilicate (16) par imprégnation de la structure densifiée dans un mélange d'alcoogel de silicium et d'alcoogel de bore.

30 24. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 8 à 23, caractérisé en ce que l'on recouvre la surface de chaque fibre du substrat poreux par une seconde couche (8) en carbone, après la mise en place de la couche (6) de SiC.

35 25. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des

rev ndications 8 à 23, caractérisé en ce que les fibres (6) sont recouvertes d'une couche (8) de carbone avant mise en place de la couche (6) de SiC.

- 5 26. Procédé de fabrication selon la revendication 24 ou 25, caractérisé en ce que la couche (8) de carbone est formée par DCPV d'au moins un hydrocarbure.

1 / 2

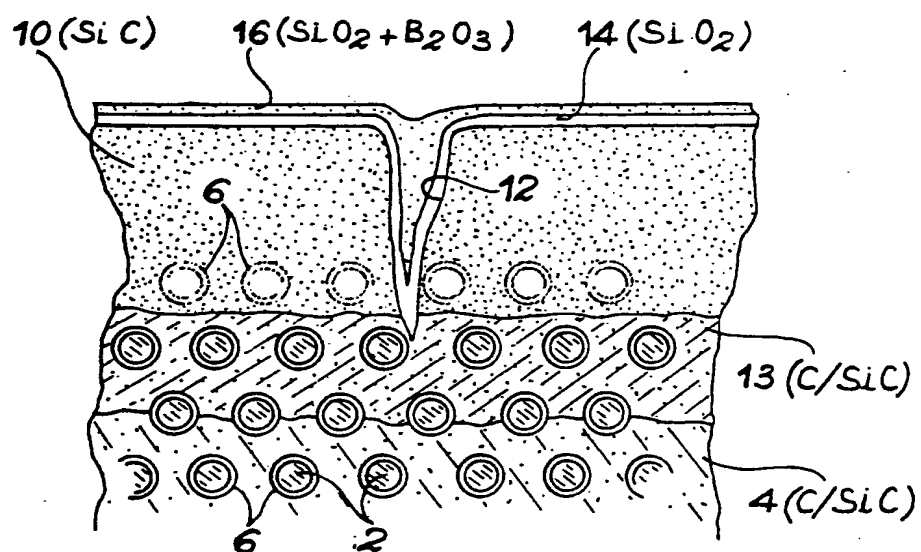


FIG. 1a

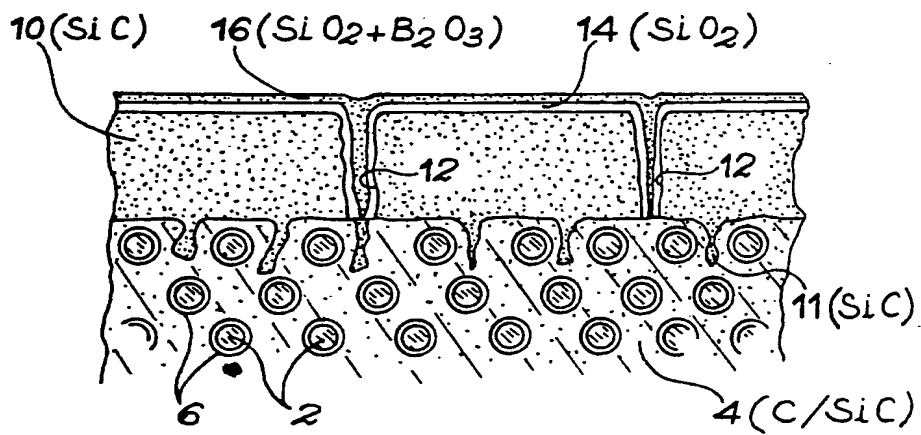


FIG. 1b



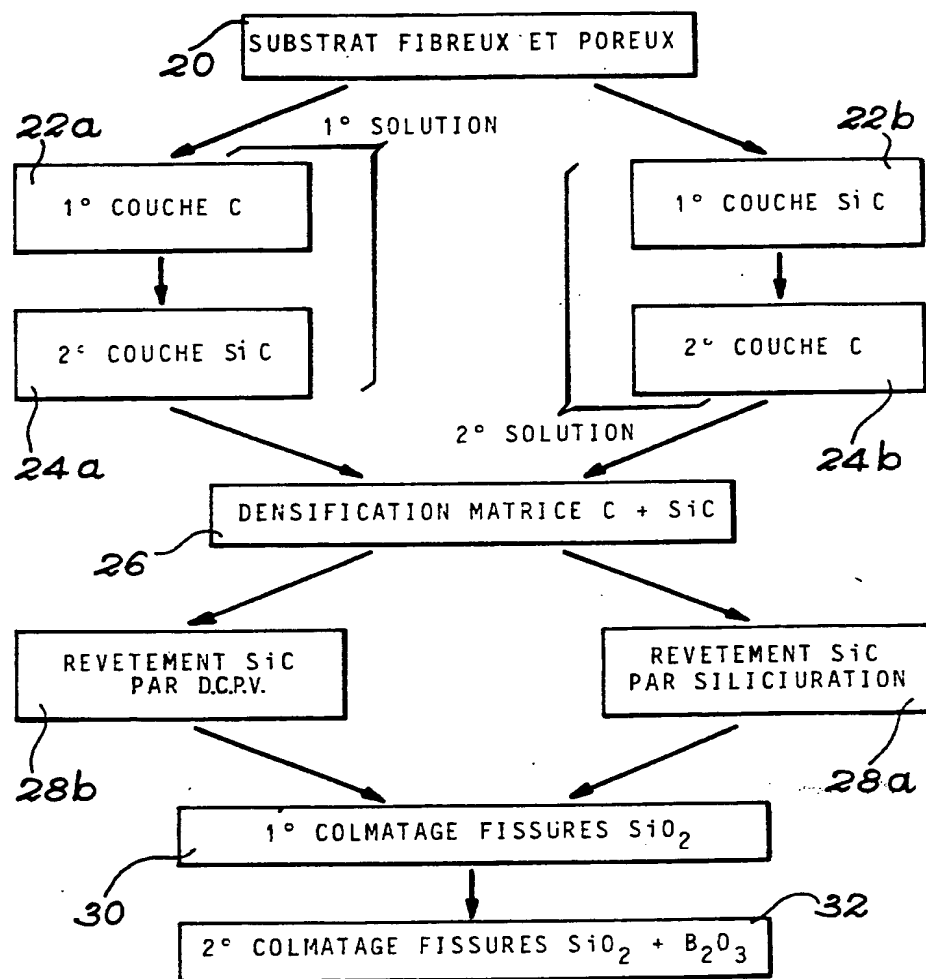
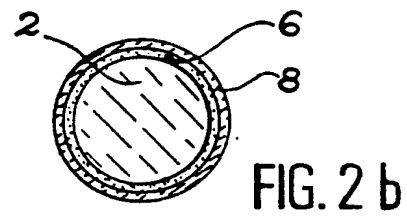
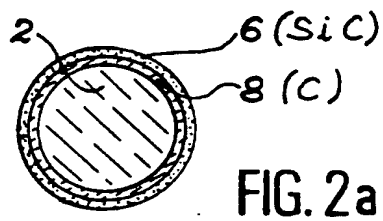


FIG. 3